Вестник МИТХТ, 2013, т. 8, № 2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.344.016

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЗАВИСИМОСТЕЙ СОСТАВ – СВОЙСТВО БИНАРНЫХ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ

Л.А. Серафимов, профессор, В.М. Раева, доцент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: raevalentina@gmail.com

Рассмотрены возможные преобразования зависимостей состав – свойство бинарных гомо-генных смесей. Преобразования первой кратности, приводящие к появлению внутренней особой точки, сопровождаются изменением типов граничных точек: топологический минимум становится топологическим максимумом (и наоборот). Преобразования второй кратности связаны с существованием внутренних сложных особых точек, являющихся точками перегиба зависимостей состав – свойство бинарных смесей.

Ключевые слова: *зависимость состав – свойство, бинарная смесь, граничная и внутренняя особые точки, сложная особая точка, индекс особой точки, точка перегиба, аналитический экстремум, топологический экстремум.*

Множество диаграмм состав – скалярное свойство σ бинарных гомогенных смесей состоит из подмножеств, отличающихся числом внутренних особых точек, число которых, согласно анализу экспериментальных данных, меняется от 0 до 3 [1–3] (рис. 1). При изменении внешних параметров возможны преобразования концентрационных зависимостей скалярных свойств $\sigma(x)$, приводящие к появлению (исчезновению) внутренних особых точек.

Рис. 1. Взаимные переходы подмножеств диаграмм состав – свойство бинарных смесей.

Взаимные преобразования зависимостей $\sigma(x)$ подмножеств I и II представлены на рис. 2. При топографическом представлении зависимости состав – свойство бинарной смеси ее внутренние особые точки являются эллиптическими (впадинами $Э_2^-$ или вершинами $Э_2^+$). Нижний индекс в обозначении особой точки – ее компонентность.

В барицентрических координатах для одномерного пространства выбор оси абсцисс в общем случае произволен. Но поскольку градиент свойства направлен в сторону возрастания поля, производная $\frac{\partial\sigma}{\partial x_i}$ должна быть положительна. При движении от σ_1^0 к σ_2^0 имеем $\frac{\partial\sigma}{\partial x_2} > 0$, для различных областей составов относительно внутренней особой точки используем производные по концентрациям разных компонентов: $\frac{\partial\sigma}{\partial x_1} > 0$ и $\frac{\partial\sigma}{\partial x_2} > 0$.

Точки чистых компонентов σ_1^0 и σ_2^0 являются топологическими экстремумами:

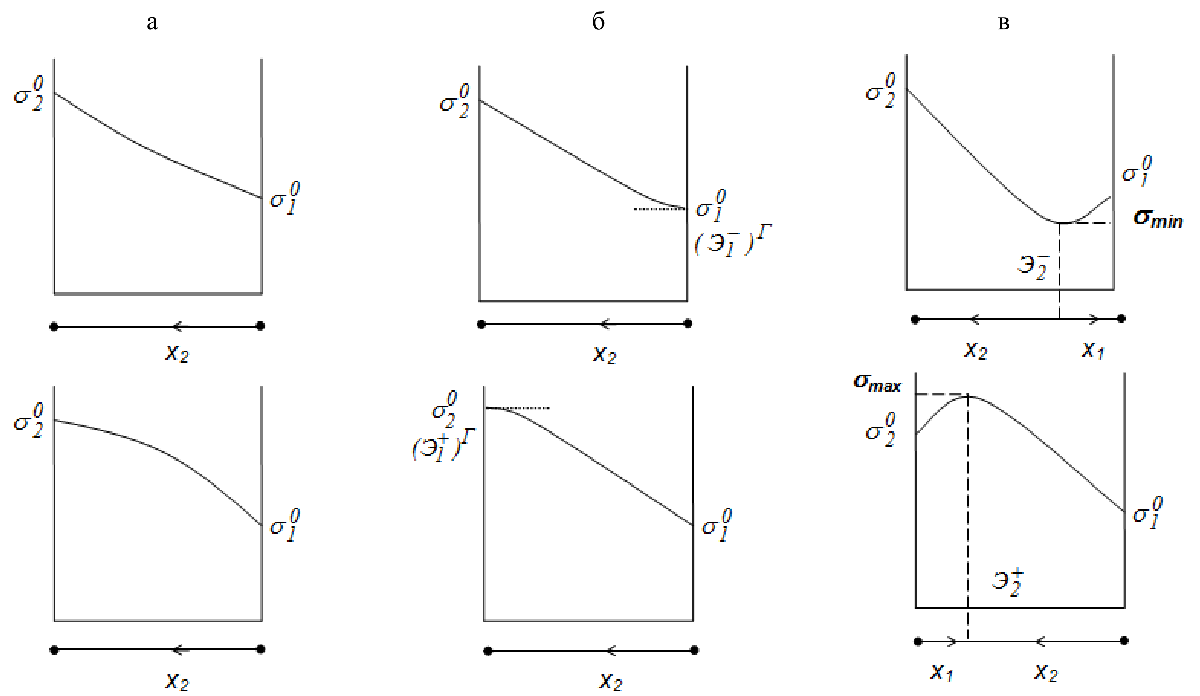


Рис. 2. Взаимные преобразования диаграмм состав – свойство бинарных смесей:
а) диаграммы подмножества I; б) бифуркационные состояния; в) диаграммы подмножества II.

$$\frac{\partial\sigma}{\partial x_i}=0,\ \frac{\partial\sigma}{\partial x_j}\neq 0, \qquad (1)$$

В их бесконечно малой окрестности одна из частных производных по составу $\frac{\partial\sigma}{\partial x_i}=0$, т.к. движение вдоль траектории отсутствует в силу $\sigma_i^0=const$ (рис. 2а).

При изменении внешних параметров точка чистого компонента σ_i^0 становится сложной граничной особой точкой минимума $(Э_I^-)^Г$ или максимума $(Э_I^+)^Г$, бифуркационному состоянию соответствует аналитический экстремум (рис. 2б):

$$\frac{\partial\sigma}{\partial x_1}=\frac{\partial\sigma}{\partial x_2}=0. \qquad (2)$$

и условие тангенциальности:

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial x_2^2}=0. \qquad (3)$$

При дальнейшем изменении варьируемого параметра сложная особая точка распадается на точку σ_i^0 и внутреннюю особую точку ($Э_2^-$ или $Э_2^+$), являющуюся аналитическим экстремумом (рис. 2в).

Для топологической интерпретации преобразований диаграмм состав – свойство бинарных систем можно использовать два метода [4–6]. Первый метод базируется на балансе индексов особых точек: индекс многообразия с краем равен сумме индексов внутренних особых точек, если на границе многообразия нет особых точек [5].

Рассмотрим в качестве примера образование минимума на кривой $\sigma(x)$, представленной на рис. 2. Будем исследовать поведение особых точек в области реальных и отрицательных концентраций. Многообразие с краем в случае бинарных смесей – отрезок *AB*, концы которого расположены в положительной и отрицательной областях концентраций (рис. 3а).

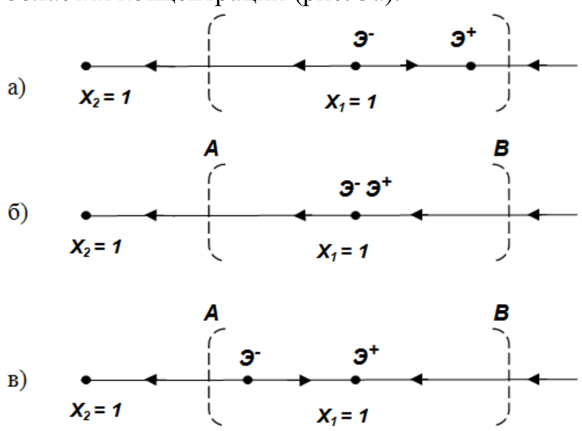
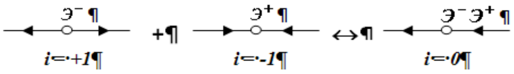


Рис. 3. Топологическая интерпретация преобразования зависимостей состав – свойство:
а) особые точки исходной диаграммы;
б) бифуркационное состояние;
в) особые точки конечной диаграммы.

Особая точка $Э^-$ имеет координаты $x_1=1$, $x_2=0$, а $Э^+$ расположена в области $x_1>1$, $x_2<0$ $(x_1+x_2=1)$. При изменении внешнего параметра особая точка $Э^+$ перемещается к неподвижной точке $Э^-$, при их слиянии образуется сложная особая точка $Э^-Э^+$ (рис. 3б). Сложная особая точка $Э^-Э^+$ получается слиянием точек с противоположными индексами:

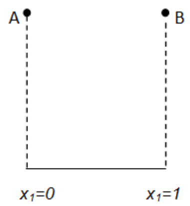


(4)

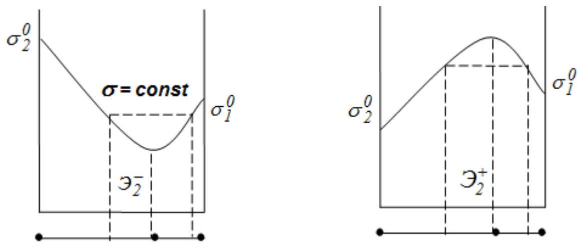
При дальнейшем изменении внешнего параметра неподвижная точка с координатами $x_1=1$, $x_2=0$ меняет индекс и становится точкой $Э^+$. После бифуркации $Э^-$ – внутренняя особая точка диаграммы (рис. 3в).

Таким образом, после бифуркации происходит изменение типа граничных точек зависимостей $\sigma(x)$ бинарных смесей: топологический минимум становится топологическим максимумом (рис. 2), и наоборот.

Второй метод топологической интерпретации преобразований зависимостей состав – свойство, рассматривающий отображение концентрационного отрезка на одномерную сферу, также подтверждает этот вывод. Любая точка, лежащая внутри отрезка, отображается на две полусферы, а граничные точки A и B – на экватор (рис. 4а).



а



б

Рис. 4. Топологическая интерпретация преобразования зависимостей состав – свойство: а) отображение концентрационного отрезка на одномерную сферу; б) изоплеты нулевой размерности.

В этом случае алгебраическая сумма индексов особых точек равна характеристике Эйлера [6]:

$$\sum_n i = Э = (1-R)\left(1+(-1)^{n-1}\right) \qquad (5)$$

где R – род, n – число компонентов, $(n-1)$ – размерность замкнутой поверхности. Для сферы $R=0$, поэтому для бинарной смеси $Э=0$. В трехкомпонентных смесях эллиптические точки окружены изоплетами с постоянными значениями σ. В одномерном случае бинарных смесей каждая изоплета – две точки по разные стороны от внутренней особой точки (рис. 4б), т.к. размерность изоплеты на единицу меньше размерности концентрационного симплекса. Для изоплет имеем:

$$2Э_2 + Э_1 = 0. \qquad (6)$$

При преобразованиях должен соблюдаться баланс индексов особых точек (6) в целом для диаграмм (в первом методе он выполнялся локально). Снова рассмотрим в качестве примера образование минимума на кривой $\sigma(x)$, представленной на рис. 2. Исходная диаграмма имеет две граничные особые точки (рис. 2а): топологический максимум ($i=-1$) соответствует чистому компоненту 2 и топологический минимум ($i=+1$) – компоненту 1. Алгебраическая сумма индексов особых точек (6): $-1+1=0$. При изменении внешнего параметра топологический экстремум становится аналитическим, граничная особая точка уже является сложной точкой с индексом 0 (рис. 2 б). Характеристические корни λ_i и индекс i сложной особой граничной точки связаны известнымсоотношением $\operatorname{sign} i = \operatorname{sign} \Pi\lambda_i$ [7]; $\operatorname{sign} i = 0$, т.к. один их характеристических корней имеет нулевое значение.

При дальнейшем изменении внешнего параметра внутрь симплекса продвигается внутренняя особая точка $Э_2^-$ (рис. 2в), а граничная особая точка меняет свой знак на -1. И в этом случае выполняется условие (6): $2(+1)+(-1)+(-1)=0$. В результате преобразования топологический минимум становится топологическим максимумом. На рис. 5 показано изменение характеристических корней при варьировании внешнего параметра.

а б

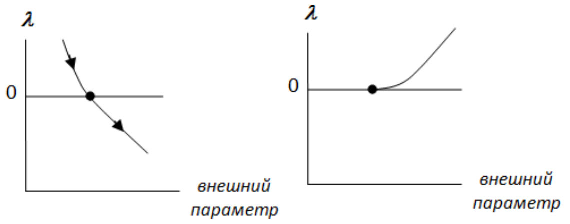


Рис. 5. Изменение характеристических корней особых точек: а) граничных; б) внутренних.

Аналогичный механизм появления внутренних эллиптических точек через стадию образования граничной сложной эллиптической точки реализуется при переходах зависимостей $\sigma(x)$ между подмножествами II и III (рис. 6) и подмножествами III и IV (рис.7)В первом случае одна из особых точек ($Э_2^-$ или $Э_2^+$) присутствует в рассмотренном диапазоне внешнего параметра, другая ($Э_2^+$ или $Э_2^-$) появляется в смеси через стадию образования сложной граничной особой точки. При переходах III→IV две внутренние особые точки не принимают участие в преобразованиях (рис. 7).

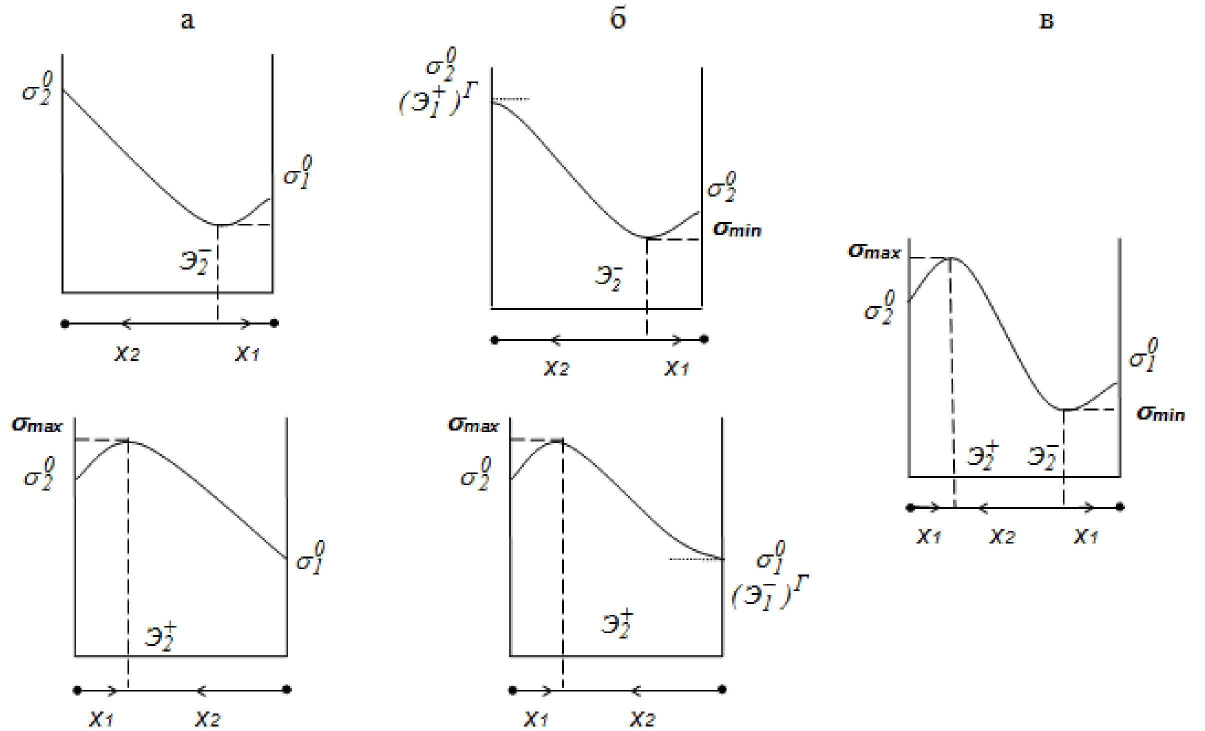


Рис. 6. Преобразования зависимостей состав – свойство, приводящие к появлению (исчезновению) второй внутренней особой точки: а) диаграммы подмножества II; б) бифуркациионные состояния; в) диаграмма подмножества III.

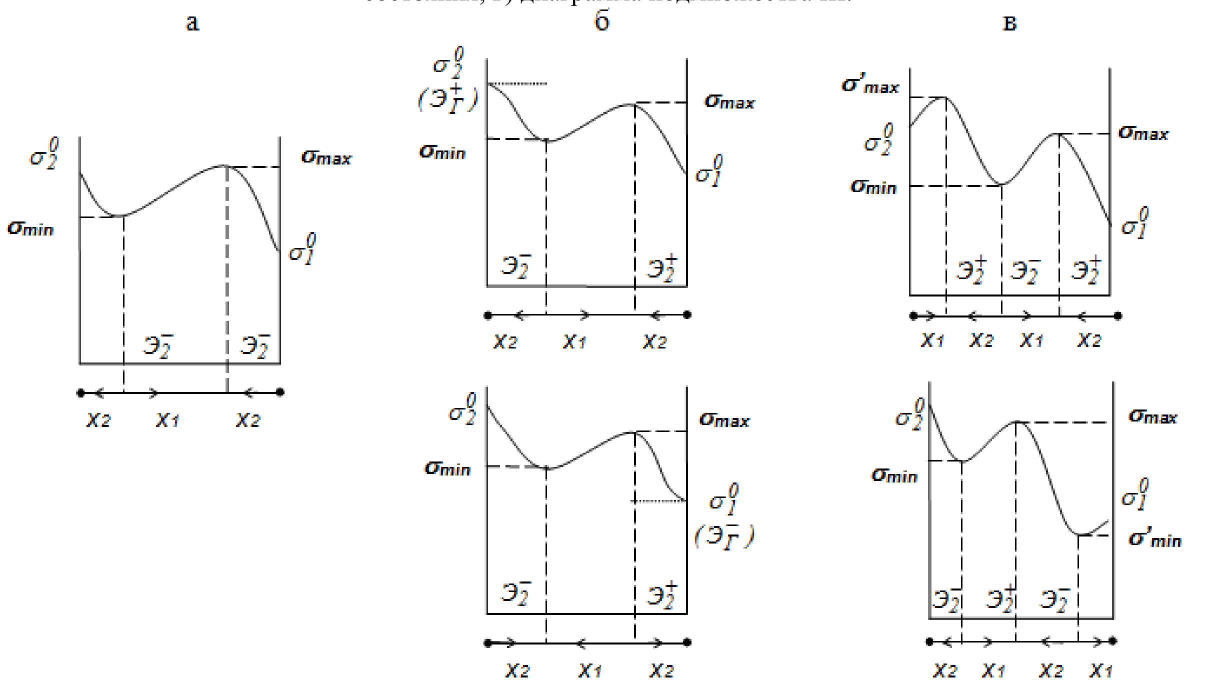


Рис. 7. Преобразования зависимостей состав – свойство между подмножествами III и IV: а) исходная диаграмма подмножества III; б) бифуркационные состояния; в) диаграммы подмножества IV.

Таким образом, преобразование зависимостей $\sigma(x)$ через стадию образования граничной сложной эллиптической точки сопровождается выполнением одного из условий:

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial x_2^2} > 0,\ \frac{\partial^2\sigma}{\partial x_2^2} = 0,\ \frac{\partial^2\sigma}{\partial x_2^2} < 0, \tag{7а}$$

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial x_2^2} < 0,\ \frac{\partial^2\sigma}{\partial x_2^2} = 0,\ \frac{\partial^2\sigma}{\partial x_2^2} > 0. \tag{7б}$$

Очередность реализации условий (7а) или (7б) зависит от характера влияния внешнего параметра на величину σ. Рассмотренные выше преобразования имеют первую кратность. Кратность преобразования определяется разностью размерности элементов концентрационного симплекса, на которых расположены участвующие в преобразовании особые точки.

Преобразования второй кратности связаны с существованием сложных особых внутренних точек [4].

Они имеют место при переходах между подмножествами I и III (рис. 8), II и IV (рис. 9) при наличии на зависимостях $\sigma(x)$ точек перегиба. Точка перегиба является сложной особой точкой $Э^+Э^-$, в которой выполняются условия аналитического экстремума (2) и тангенциальности (3): $\frac{\partial^2\sigma}{\partial x_2^2}=0, \frac{\partial\sigma}{\partial x_2}=0$ (рис. 8б, 9б). Особая точка $Э^+Э^-$ в дальнейшем распадается на две внутренние особые точки, являющиеся аналитическими экстремумами: $Э_2^+$, в которой $\frac{\partial\sigma}{\partial x_2}=0, \frac{\partial\sigma^2}{\partial x_2^2}<0$ и $Э_2^-$, где $\frac{\partial\sigma}{\partial x_2}=0, \frac{\partial\sigma^2}{\partial x_2^2}>0$ (рис. 8в, 9в).

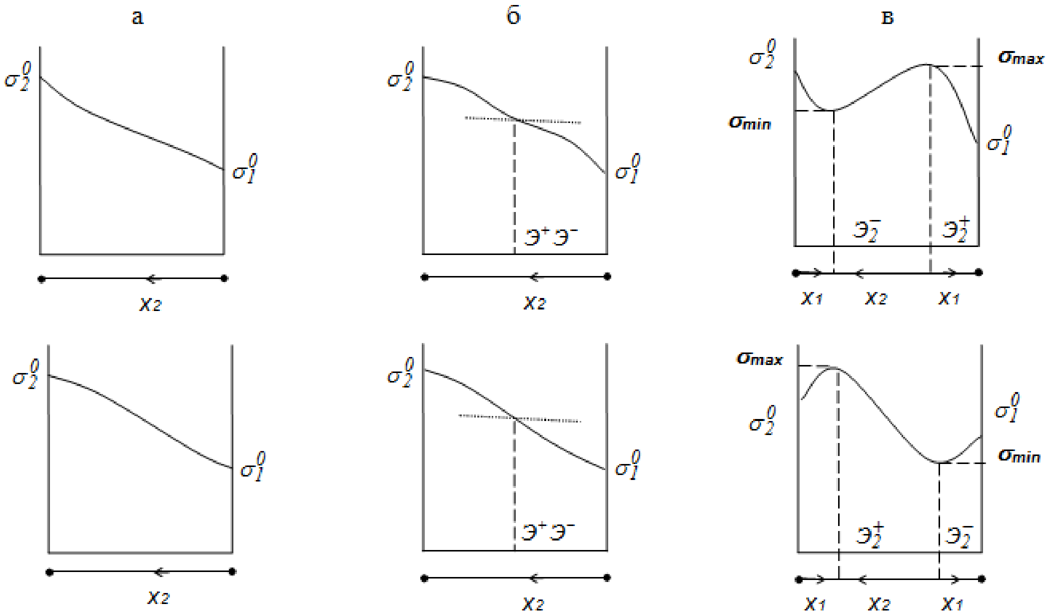


Рис. 8. Преобразования зависимостей состав – свойство, приводящие к одновременному появлению (исчезновению) двух внутренних особых точек: а) диаграммы подмножества I; б) бифуркационное состояние; в) диаграммы подмножества III.

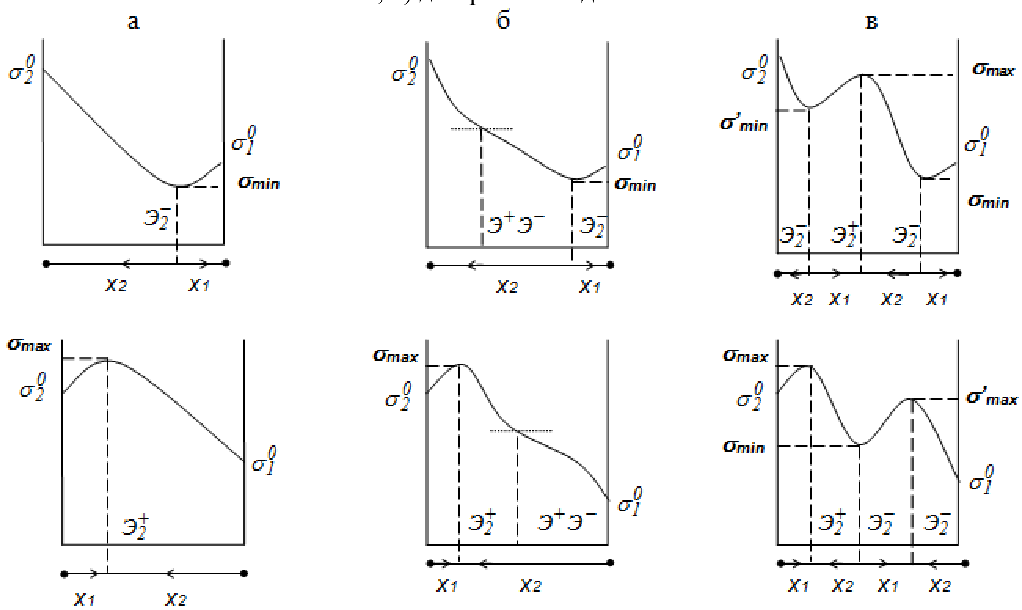


Рис. 9. Преобразования зависимостей состав – свойство между подмножествами II и IV: а) диаграммы подмножества II; б) бифуркационные состояния; в) диаграммы подмножества IV.

Во всех рассмотренных выше примерах для наглядности были закреплены соотношения величин скалярных свойств чистых веществ $\sigma_1^0<\sigma_2^0$ при изменении внешнего параметра. Для реальных объектов возможны и другие варианты, например, инверсия величин σ_1^0 к σ_2^0

при изменении внешнего параметра. Однако это не влияет на механизмы преобразования концентрационных зависимостей состав – свойство, т.к. типы экстремальных точек при инверсии не меняются: максимум остается максимумом и минимум – минимумом. Минимумы на кривых $\sigma(x)$ появляются в областях составов, где $\frac{\partial^2\sigma}{\partial x_2^2} > 0$ (выпуклость вниз), максимумы – в случае $\frac{\partial^2\sigma}{\partial x_2^2} < 0$ (выпуклость вверх) (рис. 2, 6–9).

Приведенные примеры исчерпывают возможные преобразования концентрационных зависимостей состав – свойство гомогенных смесей (рис. 1). Гетерогенные смеси требуют отдельного обсуждения, т.к. в области расслаивания жидкой фазы отсутствуют экстремальные точки концентрационных зависимостей скалярных свойств.

Хотя термодинамика и топология не накладывают ограничений на возможность наличия четырех внутренних особых точек в бинарных смесях и лимитирующие факторы другой природы также не известны, такие зависимости состав – свойство пока не рассмотрены. Это объясняется отсутствием соответствующих данных натурного эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.А. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
2. Серафимов Л.А., Раева В.М. Анализ диаграмм состав–свойство многокомпонентных жидких смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 235–242.
3. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Нелокальные закономерности диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 605–612.
4. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. X. Двукратно тангенциальные азеотропы // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 7. С. 1620–1625.
5. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1976. 240 с.
6. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351–1365.
7. Красносельский М.П., Забрейко П.П. Геометрические методы нелинейного анализа. М.: Наука, 1975. 512 с.

TRANSFORMATION COMPOSITION – PROPERTY DEPENDENCIES OF BINARY HOMOGENEOUS MIXTURES

L.A. Serafimov, V.M. Raeva[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]*Corresponding author e-mail: raevalentina@gmail.com*

The possible transformations of composition – property dependencies of binary homogeneous mixtures are considered. Transformations of the first multiplicity leading to the emergence of internal singular points are followed by changes in the types of points: the topological minimum becomes topological maximum (and vice versa). Transformations of the second multiplicity are related to the existence of internal complex singular points, which are the inflection points of composition – property dependencies of binary mixtures.

Key words: *composition – property dependence, binary mixture, boundary and internal singular points, complex singular point, the index of a singular point, a point of inflection, analytical extremum, topological extremum.*